

Heterocyclische Schwefelverbindungen
durch neue Kondensationsreaktionen
mit Thioessigsäure

AXEL GRIMM

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Heterocyclische Schwefelverbindungen durch neue

Kondensationsreaktionen mit Thioessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Axel Grimm

aus

Berlin

Mai 1964



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Behringer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1964

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1961 bis Februar 1964 im Institut für Organische Chemie der Universität München auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.Behringer ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof.Dr.H.Behringer

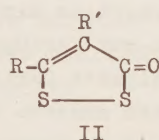
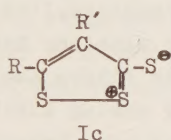
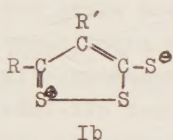
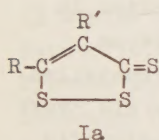
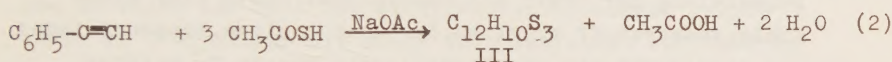
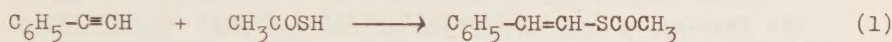
möchte ich hier ganz besonders für die wertvolle Beratung und stete Förderung meiner Arbeit sowie für das ausgezeichnete Arbeitsverhältnis in seinem Mitarbeiterkreis danken.

Dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Universität München, Herrn Prof.Dr.R.Huisgen, gilt mein herzlicher Dank für die Übernahme des Korreferats.

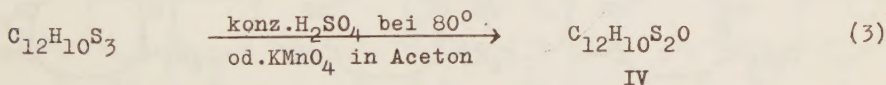
Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Problemstellung.....	1
I.Strukturaufklärung einer "trithionähnlichen Verbindung".	
1.Entschwefelung der "TäV" und des "TäV"- Oxodisulfids.....	4
Versuche dazu	24
2.Diskussion der IR- und UV-Spektren	6
Spektren dazu	8,43
3.Hydrazone der "TäV" und des Thiathiophthens ...	8
Versuche dazu	27
4.Umlagerung des "TäV"-Hydrazons	9
Versuche dazu	27
5.Substitutionsreaktionen am "TäV"-Oxodisulfid ..	12
Versuche dazu	29
6.Diskussion der Kernresonanzspektren	13
7.Vermutungen über die Entstehung der "Trithionähnlichen Verbindung"	15
II.Kondensationsreaktionen der Thioessigsäure	
1. 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen aus Acetylaceton und Thioessigsäure	16
Versuche dazu	31
2. 3-substituierte 2-Methyl-5-Phenylthiathiophthene aus Acylphenylacetylenen und Thioessigsäure ..	17
Versuche dazu	31
3. Umsetzungen von Aroylphenylacetylenen und Thioessigsäure	18
Versuche dazu	32
4. 3,5-Disubstituierte 1.2-Dithioliumsalze aus 1,3-Diketonen und P_4S_{10}	20
Versuche dazu	35
5. Thia- α -thionpyrone aus Aroylphenylacetylenen und Thioessigsäure	20
Versuche dazu	36
Zusammenfassung	23
Anhang: Tabellen der $\lambda_{\max}$ -Werte und ϵ -Werte	41

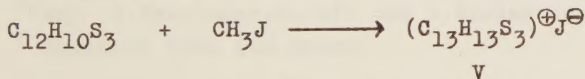
Im Jahre 1949 hatte H.Behringer bei Arbeiten über die Addition von Thiolessäuren an Olefine und Acetylene eine neue Substanz erhalten, die in ihren Eigenschaften nahe Verwandtschaft mit den von Lüttringhaus ¹⁾ entdeckten Trithionen Ia-c aufwies. Während nämlich Phenylacetylen mit Thioessigsäure lediglich unter Addition reagiert (1), entsteht in Gegenwart von Natriumacetat eine gut kristallisierende, bronzefarbene Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_3$ (III)(2):



W.Kley ²⁾ und A.Biberger ³⁾ bemühten sich um die Struktur- aufklärung dieser trithionähnlichen Verbindung ("TäV) III, sie konnten jedoch zu keinem eindeutigen Ergebnis kommen. Wie die Trithione erwies sich III gegenüber konzentrierten Säuren als sehr widerstandsfähig, gegenüber verdünntem Alkali ziemlich indifferent. Erst beim Erhitzen mit konzentriertem Alkali trat weitgehende Zersetzung ein. Für das Vorliegen einer S=C-Gruppierung sprach die Austauschbarkeit eines Schwefelatoms bei III gegen Sauerstoff:

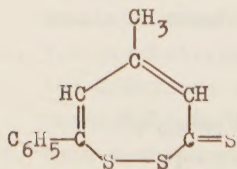


und die Bildung eines Jodmethylats V bei der Umsetzung mit Methyljodid:

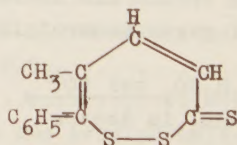


Mit Schwermetallsalzen, z.B. solchen des Quecksilbers und Bleis, ließen sich Additionsverbindungen herstellen. Der oxydative Abbau mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung oder mit Chromsäure in Eisessig lieferte Benzoesäure. Analog erhält man bei der Oxydation von 5-Methoxyphenyltrithion Anissäure ⁴⁾. Somit konnte kein kondensiertes Ringsystem etwa mit Thionaphthen- oder Indenstruktur vorliegen.

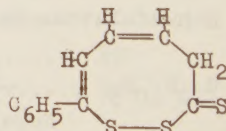
Ihr Hauptaugenmerk hatten Kley und Biberger zunächst auf die Festlegung des Kohlenstoffgerüsts gelegt. Durch Entschwefelung der "TäV" mit Raneynickel hatte Kley einen Kohlenwasserstoff erhalten, der nach Analyse, Brechungsindex und Siedepunkt ein Hexylbenzol sein musste. Um welches Isomere es sich handelte, ließ sich nicht entscheiden, da die zur Verfügung stehende Menge nicht ausreichte, um geeignete Derivate dieses Kohlenwasserstoffs herzustellen. Einen anderen Weg schlug A. Biberger ein, indem er die "TäV" durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in ihr Oxodisulfid IV überführte, um durch dessen Entschwefelung zu einer S-freien, aber noch sauerstoffhaltigen Verbindung zu gelangen, die für eine Identifizierung durch funktionelle Derivate bessere Aussichten bieten sollte. Er konnte jedoch kein definiertes Entschwefelungsprodukt fassen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurden von Kley die folgenden Strukturformeln diskutiert:



VI



VII



VIII

In der vorliegenden Arbeit werden neue Versuche beschrieben, die die Konstitution der "trithionähnlichen Verbindung" III sicherstellen. Um über ihre Entstehungsweise etwas aussagen zu können, wurden weitere Umsetzungen der Thioessigsäure mit passend gewählten Verbindungen studiert, und dabei einige interessante, zu schwefelhaltigen Heterocyclen führende Reaktionen aufgefunden.

I. Strukturaufklärung der trithionähnlichen Verbindung.

Zuerst wurden die erwähnten Versuche zur Festlegung des Kohlenstoffgerüsts revidiert. Nach Bougault ⁷⁾ verläuft die Entschwefelung organischer Verbindungen mit Raneynickel bekanntlich so, daß thioäther- wie thioketonartig gebundener Schwefel durch Wasserstoff ersetzt wird. Bei der Entschwefelung von III in reinstem Benzol mit frisch hergestelltem Raneynickel wurde ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, welches bei der Destillation im H.V. eine Hauptfraktion lieferte, die der Zusammensetzung nach ein Hexylbenzol sein konnte. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß die Fraktion aus 7 Kohlenwasserstoffen bestand. Der Hauptbestandteil (ca. 50%) musste n-Hexylbenzol sein. Wurde nämlich n-Hexylbenzol und 1-Phenyl-3-methylpentan ⁺⁾ jeweils zu einer Probe des Entschwefelungsprodukts zugemischt und der gaschromatographischen Analyse unterworfen, so trat bei der Mischung mit 1-Phenyl-3-methylpentan ein neues Maximum auf, während mit n-Hexylbenzol nur eine Verstärkung des peaks des Hauptbestandteils beobachtet werden konnte. Damit war eine unverzweigte Kohlenstoffkette in der "TäV" nachgewiesen. Um diese Feststellung zu erhärten, wurde nun auch die Oxodisulfidverbindung IV entschwefelt.

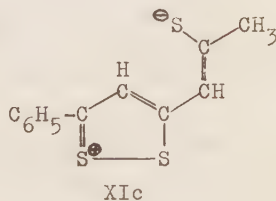
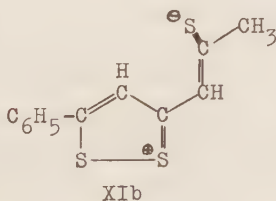
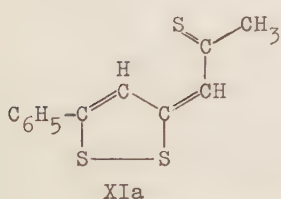
Dieses Oxodisulfid hatte Kley aus III mit KMnO_4 in Aceton, Biberger durch Behandeln von III mit warmer konz. Schwefelsäure erhalten. Da beide Verfahren schlechte Ausbeuten liefern, und die Reinigung Schwierigkeiten bereitet, wurde

⁺⁾ Da es noch nicht bekannt war, wurde es aus β -Methylvalerylchlorid und Benzol nach Friedel-Crafts und anschließende Clemmensen-Reduktion synthetisiert.

eine neue Darstellungsweise ausgearbeitet, die in einfacher Weise gleich ein reines Produkt in über 50 % Ausbeute ergibt. III wird in Eisessig mit Anilin kurze Zeit bis zum Farbumschlag gekocht und mit Wasser versetzt, wobei IV ausfällt.

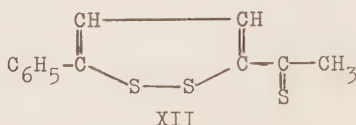
Mit Raneynickel in Benzol lieferte IV neben anderen Produkten ein Keton, dessen Semicarbazon nach dem IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des δ -Phenylbutylmethylketons, nicht aber mit dem des Caprophenons identisch war. Damit entfallen die früher diskutierten Formeln VI-Xa. In der geraden Kette von Kohlenstoffatomen muß bei III das vorletzte Glied eine Thio keto- bzw. bei IV eine Keto- gruppe sein.

Auch das zu IV isomere Oxodisulfid, welches aus 2-Methyl-5-phenyl-thiathiophthen III in ähnlicher Weise entsteht wie IV aus III, gab bei der Raneyentschwefelung δ -Phenylbutylmethylketon ⁸⁾. Die hierdurch nahegelegte Strukturverwandtschaft zwischen III und Xb führte dazu, der "trithionähnlichen Verbindung" vorläufig die Struktur XIa-c zuzuschreiben:

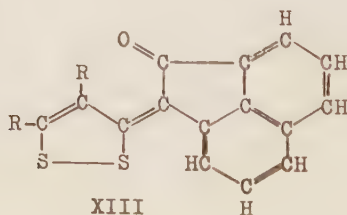


XI stellt ein vinyloges Trithion dar, in dem die Thiocarbonylgruppe durch eine exocyclische Doppelbindung mit dem Ring in Konjugation steht. Anders betrachtet handelt es sich bei XI um die den Thiathiophthenen entsprechenden geometrischen Isomeren mit trans-Stellung (bezüglich der

exocyclischen Doppelbindung) der Thiocarbonylgruppe zum schwefelhaltigen Ring. Selbstverständlich ist damit ein Bindungsausgleich (bzw. $\sigma_p - \sigma_{pd}$ -Bindungen) zwischen den drei Schwefelatomen gemäß den Formeln Xb bzw. $Xc \leftrightarrow Xd$ ausgeschlossen. Mit den bisherigen Befunden wäre außer Xla-c noch XII vereinbar, jedoch ist bisher kein Vertreter eines derartigen Dithia-analoges des Cyclooctatetraens bekannt.



Die ν -C=O-Banden im IR-Spektrum der Sauerstoffisologen der Thiathiophthene X liegen zwischen 1550 und 1600 cm^{-1} . Daraus hat man geschlossen, daß die Carbonylgruppe außergewöhnlich starken Einfachbindungscharakter aufweist, bzw. durch die Nachbarstellung des Heteroring-Schwefels beeinflußt wird, was sich in der Indifferenz gegenüber Carbonylregentien widerspiegelt.⁹⁾ Lozach¹⁰⁾ erhielt jedoch aus Acenaphthenon bzw. ähnlichen kondensierten Ringketonen und Trithioniumsalzen Kondensationsprodukte, deren ν -C=O-Banden bei 1630-1645 cm^{-1} erschienen. Er schrieb diesen Verbindungen aus sterischen Gründen eine Struktur mit trans-Stellung der Carbonylgruppe an der exocyclischen Doppelbindung zum Ringschwefel zu, z.B. XIII:

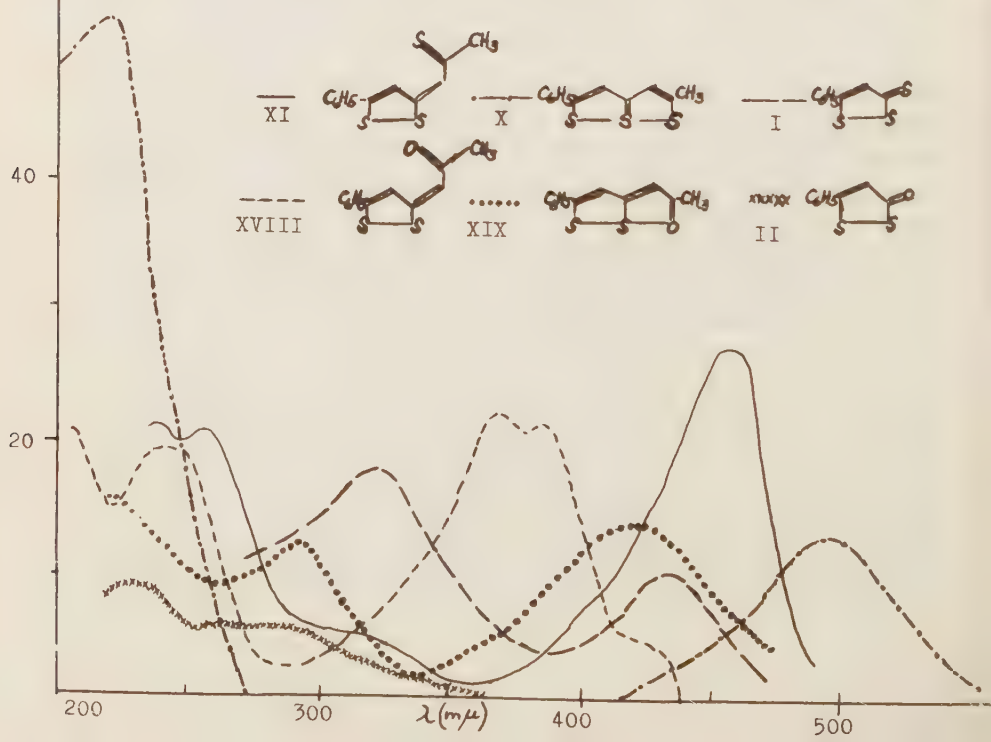
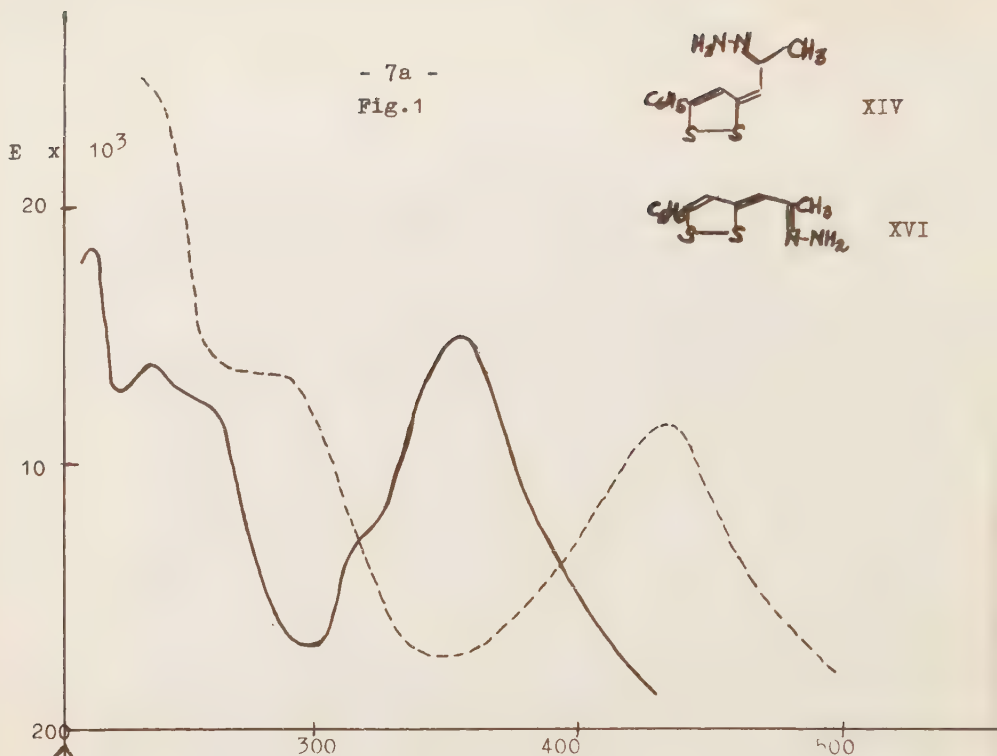
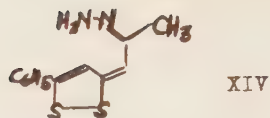


Nach der für die "TäV" vorgeschlagenen "trans-Struktur" XI sollte dann die ν -C=O-Bande für das zugehörige Oxodisulfid IV ebenfalls in dem von Lozac'h gefundenen Bereich um 1630 - 1645 cm^{-1} auftreten. Sie liegt in der Tat bei 1630 cm^{-1} , wodurch Formel XI eine wesentliche Stütze erfährt.

Das Spektrum der "TäV" XI zeigt erwartungsgemäß und im Gegensatz zum Thiathiophthen Xb eine S=C-Bande bei 1150 cm^{-1} . Auch ein Vergleich der UV-Spektren der "TäV" XI mit dem dazu isomeren Thiathiophthen X (S.3) und dem Phenyltrithion I ($R=C_6H_5, R'\neq H$) sowie der dazu gehörigen Oxodisulfide XVIII, XIX (S.13) und II (S.1), vgl. Fig.1, spricht für die angenommene Struktur XI für die "TäV". Während dem Typ nach die Spektren der "TäV" und des Phenyltrithions einerseits einander recht ähnlich sind, fällt der Unterschied gegenüber dem des Thiathiophthens auf. Wie aus Fig.1 (S 7a) und Tab.1 (S.41) ersichtlich, absorbiert die "TäV" XI bei erhöhter Extinktion um $30\text{ m}\mu$ bei längeren Wellen als Phenyltrithion I ($R=C_6H_5, R'\neq H$), was mit der Einschaltung der exocyclischen Doppelbindung zwischen Thiocarbonyl und Ringsystem korrespondiert. Das Thiathiophthen X zeigt gegenüber XI eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande um $30\text{ m}\mu$ bei erheblich verminderter Extinktion. Dies zeigt, daß sich das chromophore System in den beiden zu vergleichenden Verbindungen X und XI - auch abgesehen von der sehr hohen Extinktion der kurzwelligsten Bande - unterscheidet.

Beim Übergang von der "TäV" XI bzw. dem Thiathiophthen X zu den zugehörigen Oxodisulfiden XVIII bzw. XIX (S.12) tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen um 60 bzw. $80\text{ m}\mu$ auf, wobei die Extinktionsunterschiede weniger groß sind. Ein ähnliches Bild zeigen die Hydrazone XIV und XVI (S.8), wenn man sie mit den entsprechenden Trisulfiden vergleicht (Verschiebung 55 bzw. $100\text{ m}\mu$). Daß die hypsochrome Verschiebung beim Übergang von XI zum zugehörigen Oxodisulfid bzw. zum Hydrazone um 20 bzw. $45\text{ m}\mu$ größer ist als zwischen X und dem entsprechenden Oxodisulfid bzw. Hydrazone, könnte mit der schon von Hertz et al.¹³⁾ diskutierten Wechselwirkung des

- 7a -
Fig. 1

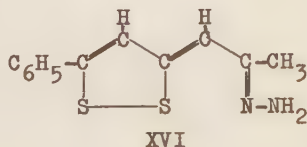
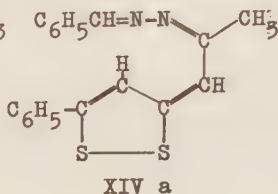
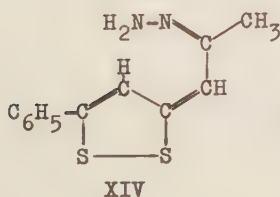


Sauerstoffs bzw. Stickstoffs mit dem benachbarten Ringschwefel zusammenhängen, was bei XVIII und XIV wegen der "trans"-Anordnung unmöglich ist.

Auch die im folgenden zu besprechenden chemischen Umsetzungen der "TäV" sind mit der Struktur eines "vinylogen" Trithions XIa-c in Einklang.

Während es bisher nicht gelang, Thiathiophthene, wohl aber Trithione zu methylieren, vollzieht sich die S-Methylierung der "TäV" leicht. Für S-Alkyl-trithioniumsalze ist die Tatsache einer "S-Alkyl-Spaltung" unter Rückbildung des Trithions charakteristisch¹¹⁾. In gleicher Weise erleidet das methylierte Produkt V in salzsaurer Lösung oder mit Natriumacetat/Wasser "S-Methylspaltung", sodaß wieder XI zurückgebildet wird.

Hydrazone von Trithionen wurden aus den zugehörigen S-Methyl-trithioniumsalzen auf dem Umweg über entsprechende N-Acylderivate von R. Scheuring¹²⁾ hergestellt. Nach Hertz et al.¹³⁾ setzen sich zwar die Oxodisulfide der Thiathiophthene, nicht aber diese selbst mit substituierten Hydrazinen um. XI ließ sich jedoch beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin in Dioxan/Äthanol unter H_2S -Freisetzung glatt in das Hydrazon XIV verwandeln. In gleicher Weise wurde jetzt auch ein Hydrazon (XVI) des zu XI isomeren Thiathiophthens Xb erhalten. Bei der Umsetzung von XIV mit Benzaldehyd resultierte das gemischte Azin XIVa.



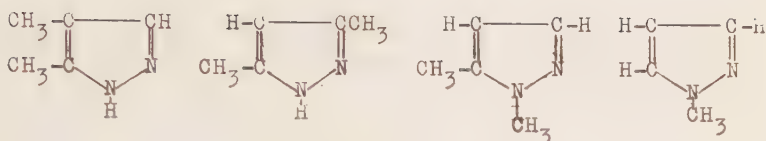
Im IR-Spektrum von XIV findet sich eine ν -C=N-Bande bei 1590 cm^{-1} , von XVI bei 1530 cm^{-1} . Wie bei den zugehörigen Oxodisulfiden liegt also auch bei dem vom Thiathiophthen sich ableitenden Hydrazon XVI die Bande bei niedrigeren Wellenzahlen als beim "trans"-Hydrazon XIV.

XVI erwies sich stabil gegenüber 10 %iger Salzsäure, erst beim Kochen mit konz. Salzsäure wurde das Oxodisulfid XIX erhalten. Demgegenüber verhielt sich das Hydrazon XIV verschieden. Bei 5-stündigem Kochen mit 10 %iger Salzsäure wurde Schwefelwasserstoff entbunden, und bei der Aufarbeitung eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SN}_2$ isoliert, für welche wir die Konstitution eines 5-Phenylthiopheno-(3,2-c)-5-methylpyrazols XV (S.11) annehmen.

Die Verbindung ließ sich mit Raneynickel zu einem Öl der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ entschweifeln ⁺⁾ , das im IR-Spektrum, ebenso wie XV, eine ν -NH-Bande bei 3300 cm^{-1} zeigte.

Im NMR-Spektrum von XV finden sich Singulets bei $\tau=7,7$ und $\tau=2,6$ im Flächenverhältnis 3:5, die der Methyl- und Phenylgruppe zuzuordnen sind. Zwei weitere Singulets liegen bei $\tau=4,0$ und $\tau=2,2$ im Flächenverhältnis 1:1. Das bei höherem Feld liegende Signal wird man dem 4-ständigen Thiophenwasserstoff zuordnen dürfen. 4(3)-ständiger Thiophenwasserstoff zeigt für gewöhnlich ein Signal bei $\tau=3,0$. Im Fall des Thiophen-(3,2-b)-pyrrols, dem einzigen bisher vermessenen mit XV vergleichbaren Thiopheno-heterocyclus, wird der 3(4)-Wasserstoff bei $\tau=3,2$ gefunden. Das Signal bei $\tau=2,2$ könnte dann dem aciden NH-Wasserstoff zugeschrieben werden. Zum Vergleich wurden die NMR-Spektren von folgenden, in der Tab.2 aufgeführten, substituierten Pyrazolen aufgenommen.

⁺⁾ Der N-Wert wurde zwar um 1,4 % zu niedrig gefunden, jedoch kann nicht daran gezweifelt werden, daß die beiden Pyrazol-Stickstoffatome erhalten bleiben.



τ -Werte (CS₂)

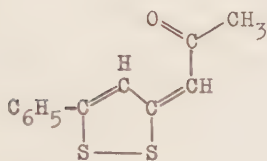
C-CH ₃	7,85 8,1	7,8	7,86	
N-CH ₃			6,4	6,25
3-(5)-H	2,8		2,9	2,75
4-H		4,35	4,15	3,9

Tabelle 2

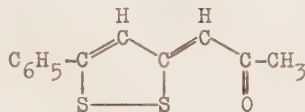
Es ergibt sich, daß die Protonensignale der C-Methylgruppen bei $\tau=7,8$ bis $8,1$ liegen, während die der N-Methylgruppen bei $\tau=6,25$ bis $6,4$ gefunden werden. In Übereinstimmung mit dem IR-Befund ist der Pyrazolstickstoff von XV nicht substituiert. Die NH-Signale liegen bei diesen Beispielen außerhalb des Meßbereichs.

Für die bemerkenswerte innermolekulare Kondensationsreaktion von XIV, die bei seinem Isomeren XVI ausbleibt, kann man einen gegenüber dem letzteren aus geometrischen Gründen ermöglichten Angriff des Hydrazinstickstoffs auf das C-Atom 3 verantwortlich machen. Die S-S-Bindung im Ring könnte im Sinne der Gleichung (4) geöffnet werden, worauf der Sulfenschwefel den Pyrazolring nucleophil substituiert. Vergleichbare innermolekulare Kondensationsreaktionen sind u.W. in der Literatur nicht beschrieben.

Weitere Aufschlüsse über die Struktur der "TäV" glaubten wir durch die chemische Untersuchung des Oxodisulfids XVIII

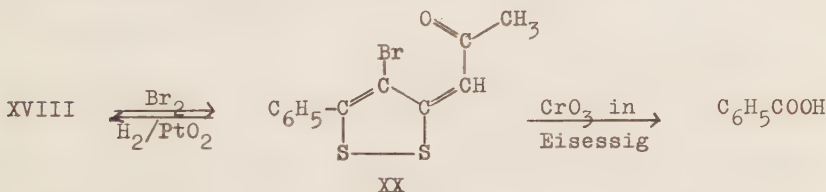


XVIII



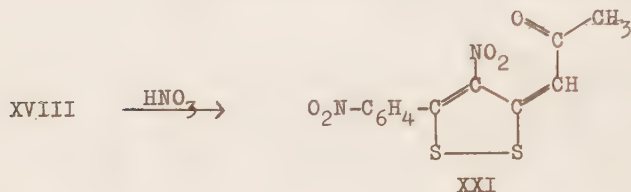
XIX

zu bekommen, da dieses sich gegenüber alkalischen Agentien und Halogenen als nicht so empfindlich wie die "TäV" erwies und zu gut kristallisierenden Produkten führte. Es war z.B. möglich, bei XVIII ein Wasserstoffatom durch Brom zu substituieren. Durch oxydativen Abbau dieser Bromverbindung zu Benzoesäure sowie durch das NMR-Spektrum (s.S.13) ließ sich beweisen, daß die Substitution im heterocyclischen Ring erfolgt war:



Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid als Katalysator wurde das Brom wieder durch Wasserstoff ersetzt. Diese Erscheinung, Halogen durch katalytisch angeregten Wasserstoff "herauszuhydrieren", ist bei heterocyclischen Verbindungen bekannt. Die Tatsache, daß nur ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wurde, spricht für die in Vorschlag gebrachte "trans-Thia-thiophthenformel". Es wäre nämlich kaum einzusehen, warum bei der noch zur Diskussion stehenden Formel XII nur ein Wasserstoff ersetzt würde.

Eine weitere Substitution gelang mit Salpetersäure, wobei zwei Nitrogruppen ins Molekül eingeführt wurden:



Als Nebenprodukt ließ sich p-Nitrobenzoesäure isolieren, sodaß man annehmen darf, daß analog der obigen Bromsubstitution eine Nitrogruppe den Wasserstoff in 4-Stellung ersetzt, und die zweite Nitrogruppe im Phenylring steht.

Die angeführten Substitutionsreaktionen zeigen, daß hier wie bei den Trithionen ein quasiaromatisches Ringsystem vorliegt. Bei der "TäV" XI handelt es sich also um das 3-Phenyl-5-(thioacetylmethylen)-1,2-dithiacyclopenten(3).

A. Bothner-By¹⁹⁾ hatte erstmals das Kernresonanzspektrum des 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthens XXII (S.16) aufgenommen und glaubte, damit die symmetrische Siebenringformel Xa stützen zu können.

Nach Hertz, Traverso und Walter¹³⁾ ist jedoch das Spektrum auch mit der bicyclischen Formel XXII (S.16) bzw. mit einer meribicyclomesomeren Struktur vereinbar. Aus dem Spektrum des Sauerstoffisologen des 2,5-Dimethyl-thiathiophthens wurde jedoch dessen unsymmetrische Struktur abgeleitet, was indirekt eine Stütze für die Formulierung des Trisulfids nach XXII darstellt.

Der Vergleich der in Tab.3 angeführten τ -Werte für die "TäV", das 3-methyl bzw. 3-phenylsubstituierte 2-Methyl-5-Phenyl-6a-thiathiophthen und die entsprechenden Sauerstoffisologen ergibt im einzelnen folgendes:

PMR-Spektren

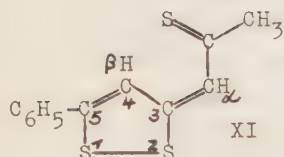
τ -Werte (in CF_3COOH), Fläche in ()

C_6H_5

CH_3

α -H

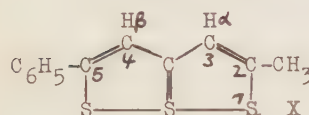
β -H



2,8 (6,4)

7,7 (3,0)

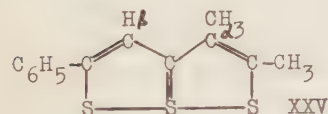
2,0 (0,9)



2,8

7,7

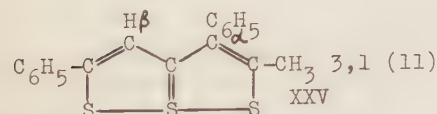
2,35



2,9(6,2)

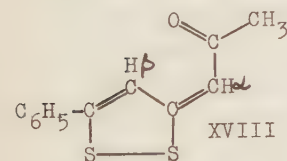
7,5 (3,0)

7,9 (3,0)



3,1 (11)

7,8 (3,15)

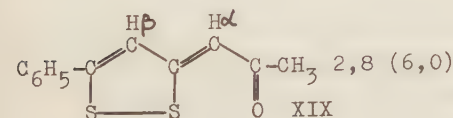


3,0 (5,0)

8,0 (3,0)

2,5 (1,0)

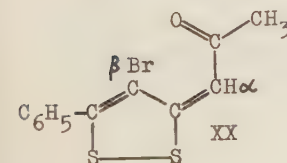
3,7 (1,0)



2,8 (6,0)

8,1 (3,0)

5,6 (0,9)



3,0 (5,1)

7,7 (3,1)

2,35 (1,0)

"TäV" XI / Thiathiophthene X, XXV.

1. Die H-Signale der Phenyl- und Methylgruppe bei X und XI weisen jeweils die gleiche Lage auf. Eine Thioacetylgruppe ist in beiden Verbindungen nicht abgrenzbar, vgl. 13).
2. Das eine der in α - oder in β -Stellung befindlichen H-Atome erscheint bei den Trisulfiden X und XI "links" vom Phenylpeak, während das andere im Phenylpeak enthalten sein muß. Die auffallende Ähnlichkeit der Spektren deutet auf die nahe Strukturverwandtschaft der beiden Verbindungen hin.
3. Mittels des α -Methyl bzw. α -Phenyl-6a-thiathiophthens ⁺⁾ ist eine Zuordnung der Signale für die α - und β -ständigen H-Atome möglich: Das Singulett bei $\tau=2,35$ des Thiathiophthens X verschwindet bei Substitution des Wasserstoffs in α -Stellung. Das dem 5-Phenylsubstituenten benachbarte H-Atom in β -Stellung fällt somit in den aromatischen peak (s.o.2.), was auch durch die Flächenverhältnisse bestätigt wird. Daß dies auch für die "TäV" zutrifft, ist nicht weiter verwunderlich, da ja in beiden Fällen das β -ständige Proton in gleicher chemischer Umgebung, d.h. am Ringsystem steht.

"TäV"-Oxodisulfid XVIII / Oxodisulfid XIX.

1. Das im Trisulfid XI links vom Phenylsignal erscheinende Protonensignal des α -Wasserstoffs findet sich auch bei XVIII mit geringer Verschiebung (von $\tau=2,0$ nach $\tau=2,5$) wieder. Im Fall des Oxodisulfids XIX ist das vorher im Trisulfid X bei $\tau=2,35$ erscheinende Proton jetzt im Phenylpeak enthalten.
2. Das bei den Trisulfiden im Phenylpeak steckende Signal des β -Wasserstoffs "wandert heraus" nach $\tau=3,7$ bzw. $\tau=5,6$. In beiden Oxodisulfiden erscheinen also der α - und der β -ständige Wasserstoff weiter rechts, wobei der Unterschied zwischen X und XIX erwartungsgemäß größer ist als zwischen XI und XVIII.

"TäV"-Oxodisulfid XVIII / "TäV"-Brom-oxodisulfid XX.

Da die Signale für die Methyl- und Phenylgruppe unverändert erhalten sind, kann das Brom nur in α - oder β -Stellung stehen, was sich auch chemisch ergab. Gegenüber dem Spektrum von XVIII fehlt bei XX das Signal bei $\tau=3,7$. Da dieses dem β -ständigen Proton zugeordnet wurde, muß somit das Brom in β -Stellung stehen.

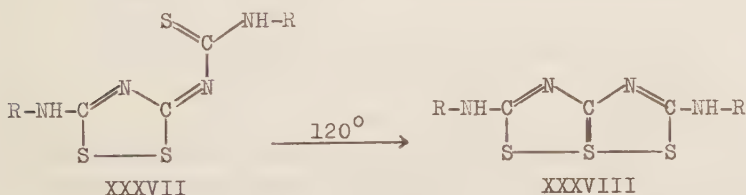
⁺⁾ Über die erste Synthese solcher $\beta(3)$ -substituierter Derivate von X wird S.17 berichtet.

Über die Entstehung der trithionähnlichen Verbindung XI läßt sich, besonders unter Berücksichtigung der später noch zu beschreibenden Kondensationsreaktionen der Thioessigsäure, folgendes sagen:

Als Zwischenprodukte können nach den Beobachtungen von Kley und Biberger weder β -Phenyl-vinylthioacetat, vgl. (1), noch das Dithioacetal des Acetaldehyds, vgl. (8)^{†)}, in Frage kommen. Für die Bildung von XI ist das Vorhandensein des Acetylenwasserstoffs Voraussetzung, denn Phenyl-methyl-acetylen reagiert überhaupt nicht mit Thioessigsäure/Natriumacetat.

Da Acetyl-phenylacetylen mit Thioessigsäure/Natriumacetat das entsprechende Thiathiophthen liefert^{††)}, scheint eher ein C_4 -Körper (vielleicht vom Typ der Dithioacetessigsäure) beim Aufbau der C_6 -Kette der "TäV" beteiligt zu sein als etwa eine stufenweise Ankondensation von zwei (Thio)Acetylresten. Auch andere Möglichkeiten, auf die hier nicht eingegangen werden soll, geben über die wichtige Frage bis jetzt keine Antwort, warum sich bei dieser Kondensation die Thioacetylgruppe an der exocyclischen Doppelbindung in trans-Stellung anordnet, während die anderen später erwähnten Kondensationsreaktionen mit Thioessigsäure stets zu Thiathiophthenen, äquivalent einer cis-Konfiguration, verlaufen.

Während trans-Diazathiathiophthene XXXVII bei 120° in inerten Lösungsmitteln umgelagert werden konnten²²⁾ (jedoch nur, wenn $R = \text{Aryl war}$),



ließ sich eine analoge Umlagerung der "TäV" XI in das Thiathiophthen Xb, auch mit Jod in Alkohol oder durch UV-Bestrahlung, nicht bewerkstelligen.

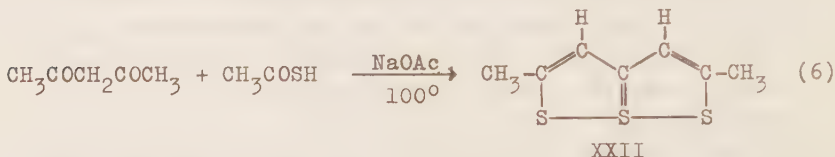
^{†)} XXIV (S.17)

^{††)} S. S.17

II. Neue Kondensationsreaktionen der Thioessigsäure zu S-Heterocyclen.

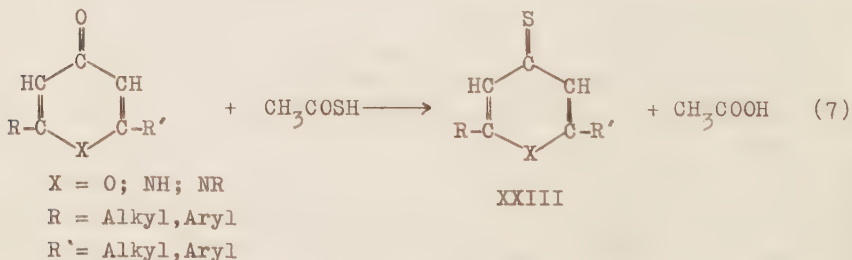
1. 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen aus Acetylaceton und Thioessigsäure.

Bei der Umsetzung von Acetylaceton mit Thioessigsäure und Natriumacetat als Reaktionsvermittler isolierte man 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen:

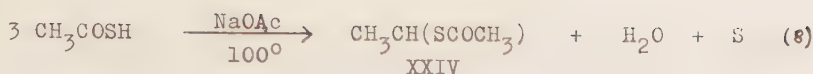


Bei dieser Reaktion überträgt die Thioessigsäure bzw. das System Thioessigsäure/Natriumacetat einmal einen Acetyl- bzw. Thionacetylrest und spielt zum anderen sowohl die Rolle eines Schwefeldonators wie die eines Dehydrierungsmittels.

Daß Thioessigsäure unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen Carbonylsauerstoff gegen Thionschwefel auszutauschen vermag, zeigen Thioessigsäureschwefelungen von 4-Pyronen, 4-Pyridonen und Thiolactamen ¹⁴⁾:

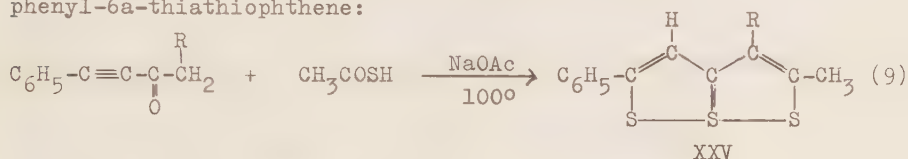


Auf die Möglichkeit, daß das System Thioessigsäure/Natriumacetat die Funktion eines Wasserstoffacceptors übernehmen kann, weist die Entstehung von Thioacylalen entsprechender Aldehyde aus den Thioensäuren gleicher Kohlenstoffzahl hin, wenn sie für sich mit ihren Natriumsalzen erhitzt werden:



2. 3-substituierte 2-Methyl-5-phenyl-6a-thiathiophthene
aus Acyl-phenylacetylenen und Thioessigsäure.

Behandelt man Acyl-phenylacetylene $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COCH}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{H}$; CH_3 ; C_6H_5), bei denen in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe eine aktive Methyl- oder Methylengruppe steht, mit Thioessigsäure/Natriumacetat, so entstehen 2-Methyl-5-phenyl-6a-thiathiophthene:



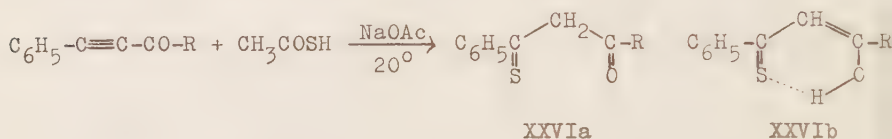
R	Ausbeute	Schmp.
H	35 %	183-184°
CH ₃	39 %	150-151°
C ₆ H ₅	81 %	147-148°

Man gelangt auf diese Weise leicht zu den noch nicht bekannten 3-alkyl bzw. 3-arylsubstituierten Vertretern dieser Stoffklasse. Die typischen UV-Spektren (Fig. 3, S. 43 und Tab. 1, S. 44) zusammen mit den PMR-Befunden (S. 15) lassen keinen Zweifel an der Struktur aufkommen. Diese Thiathiophthene wurden bisher wohl wegen der schwierigen Zugänglichkeit der zur Synthese erforderlichen, substituierten 1.3.5.-Triketone nach dem Verfahren von Arndt ⁵⁾ et al. noch nicht dargestellt.

Ich habe mich bemüht, wenigstens einen oberflächlichen Einblick in den Chemismus dieser komplexen Reaktion zu erhalten. Zuerst versuchte ich, die bei der Reaktion (9) maßgebliche C-Acetylierung bzw. Thioacetylierung aususchalten und setzte deshalb Aroyl-phenylacetylene mit Thioessigsäure um.

3. Umsetzungen von Aryl-phenylacetylenen mit Thioessigsäure.

Ließ man Benzoyl- bzw. p-Methoxybenzoyl-phenylacetylen zusammen mit Thioessigsäure/Natriumacetat bei Zimmertemperatur stehen, so trat nach kurzer Zeit Rotfärbung der Lösung ein, und nach 12-stündigem Stehen hatten sich dunkelrote Nadeln abgeschieden. Nach der Analyse und den gleich zu beschreibenden Befunden handelte es sich um diarylsubstituierte 1.3-Monothiodiketone, die Thioessigsäure wirkte also lediglich als H_2S -Überträger ⁺):

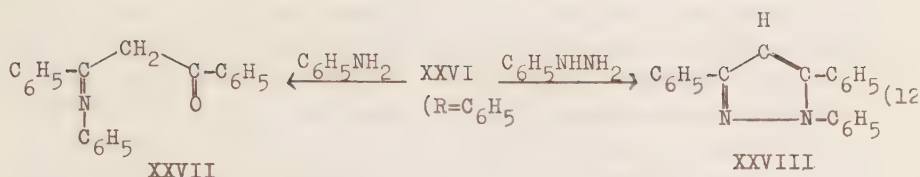


R	Ausbeute	Schmp.
C_6H_5	40 %	84-85°
$CH_3OC_6H_4$	42 %	133-134°

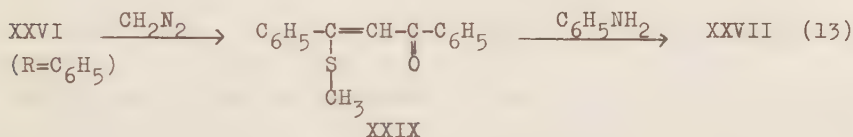
Bei der Entschwefelung von XXVI ($R=C_6H_5$) mit frischem Raneynickel trat nach einer Stunde völlige Entfärbung ein, ein Zeichen dafür, daß der Schwefel in relativ lockerer Bindung vorlag. Nach der Analyse handelte es sich bei dem Entschwefelungsprodukt um einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$. Ein Tetranitroderivat zeigte den in der Literatur für ein Tetranitroderivat des 1.3-Diphenylpropan angegeben Schmelzpunkt. Das NMR-Spektrum weist ein Phenylsignal bei $\tau=3,0$, ein Triplett bei $\tau=7,45$, das den den Phenylkernen benachbarten Methylengruppen zugeordnet wird, und ein fünffach aufgespaltenes Signal bei $\tau=8,15$ auf, das von der mittelständigen Methylengruppe herrührt (Flächenverhältnis 10:3,5:2,3).

Die Konstitution der Verbindungen XXVI ergab sich weiter aus der Überführung von XXVI, $R=C_6H_5$, mit Anilin in das Monoanil des Dibenzoylmethans (XXVII) und mit Phenylhydrazin in 1.3.5-Triphenylpyrazol (XXVIII):

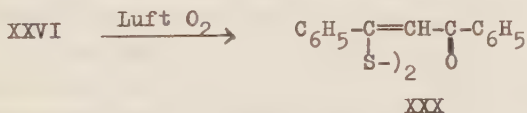
⁺) Die direkte Anlagerung von H_2S gelang nicht.



Die rote Farbe zeigt, daß diese Monothiodiketone bevorzugt in der Thionenolform XXVIIb vorliegen. Nach Mitra¹⁵⁾ ist im Fall des Thiobenzoylessigesters die Enthiolform entsprechend der Erwartung farblos, die Thionenolform aber farbig. Bei der Methylierung von XXVI (R=C₆H₅) mit Diazomethan erhält man eine gelbe S-Methylverbindung XXIX, wie aus ihrer Umwandlung mit Anilin in das erwähnte Monoanil des Dibenzoylmethans XXVII unter Eliminierung von Methylmercaptan folgt:



Die Carbonylbande im IR-Spektrum von XXIX ist gegenüber der des roten Thioketons XXVI (R=C₆H₅) um 30 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben (1600 → 1630 cm⁻¹), wie dies für den Übergang S-Methyl-vinylketon → Enolthion zu erwarten ist. Auch das durch Luftoxydation aus XXVI (R=C₆H₅) entstehende Disulfid XXX ist gelb (ν-C=O-Bande 1630 cm⁻¹):



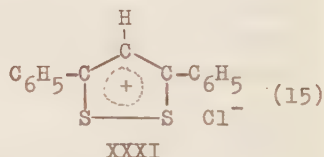
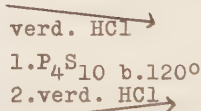
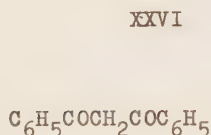
4. 3,5-Disubstituierte 1,2-Dithioliumsalze

Es gelang nicht, aus dem 1,3-Monothioketon XXVI (R=C₆H₅) durch Schwefelung mit P₄S₁₀ das entsprechende 1,3-Dithioketon bzw. dessen Dimeres¹⁶⁾ zu erhalten, vielmehr wurde

bei der Aufarbeitung der Versuchsansätze mit verd. Salzsäure 3,5-Diphenyl-1.2-dithioliumchlorid XXXI isoliert.

Im Verlauf dieser Versuche wurde ein neuer Weg gefunden, der besonders einfach und mit guten Ausbeuten zu diaryl- oder alkylarylsubstituierten ^{+) 1.2-Dithioliumsalzen führt.}

1.3-Diketone werden mit P_4S_{10} erhitzt, bis bei etwa 120-150° Reaktion eintritt. Beim Nachbehandeln des erhaltenen Gemisches mit verdünnten Säuren, vorzugsweise Salzsäure oder Perchlorsäure, erhält man das entsprechende Dithioliumsalz. Bei der Umsetzung von Dibenzoylmethan mit P_4S_{10} wurde 3,5-Diphenyl-1.2-dithioliumchlorid und bei der Umsetzung von Benzoylacetone 3-Phenyl-5-methyl-1.2-dithioliumchlorid (56 % bzw. 61 %) erhalten:



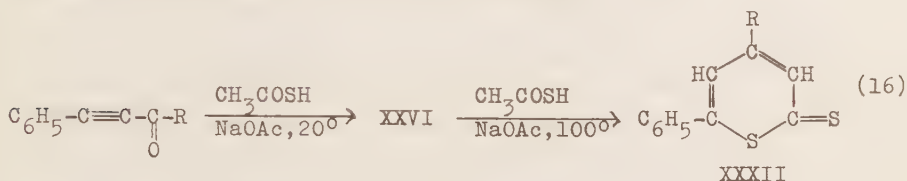
XXXI entsteht übrigens auch, wenn man das Monothiodiketon XXVI mit Salzsäure kocht. Ob hierbei die Stufe des Disulfids XXX durchlaufen wird oder eine Dismutation von XXVI erfolgt, lässt sich nicht sagen.

5. α-Thia-thionpyrone aus Aroyl-Phenylacetylenen und Thioessigsäure.

Während diaryl substituierte α-Ketoacetylene mit Thioessigsäure/Natriumacetat bei Zimmertemperatur lediglich unter Addition eines Mols H_2S reagierten, beobachtete man bei erhöhter Temperatur einen anderen Verlauf. Phenylbenzoylacetylen und Thioessigsäure setzten sich unter Zugabe von etwa 10 Molprozent Natriumacetat beim Kochen unter Rückfluß zu einem dunkelroten, in feinen Nadeln kristallisierenden Produkt um.

^{+) Dialiphatisch substituierte 1.2-Dithioliumsalze wurden auch von Klingsberg ¹⁷⁾ bisher nicht erhalten.}

Dieses erhielt man ebenfalls glatt, wenn man Monothiodibenzoylmethan XXVI unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion brachte. Danach steht wohl außer Zweifel, daß man letzteres als Zwischenprodukt bei der Darstellung der neuen Verbindung, der ich aufgrund der weiter unten beschriebenen Befunde die Struktur eines α -Thia-thionpyrons gebe, ansehen muß:



R	Ausbeute	Schmp.
C_6H_5	30 %	122-123°
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	37 %	120-121°

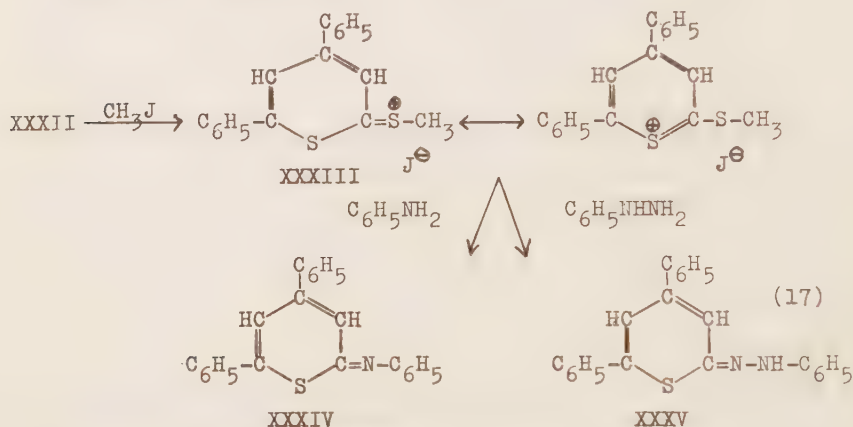
Die Entstehung kann man sich nach einer Art Claisenkondensation der Methylgruppe der Thioessigsäure mit der Carbonylgruppe von XXVI denken, wobei anschließend unter Wasserabspaltung und Schwefelübertragung Ringschluß zum α -Thiathionpyron erfolgt.

An der Konstitution XXXII läßt sich nicht zweifeln:

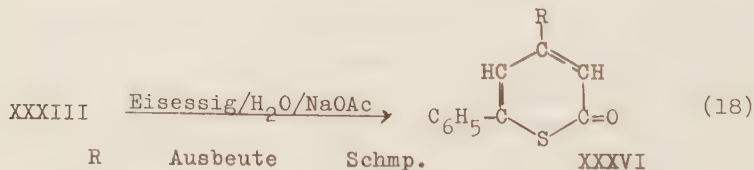
Die Phenylverbindung ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) liefert bei der Entschwefelung mit Raneynickel einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$. Nach dem NMR-Spektrum läßt sich eine Äthylgruppe abgrenzen. Neben einem Multipllett mit Schwerpunkt bei $\tau=8,5$ findet sich ein Triplett bei $\tau=9,2$ und ein Quadruplett bei $\tau=7,2$. Die Kopplungskonstante beträgt $J=7$ Hz. Hiernach handelt es sich um das noch unbekannte 1.3-Diphenylpentan.

Wie aus Tabelle 1 und Fig. 4 (S. 41) ersichtlich, weisen die UV-spektren von XXXII ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) Ähnlichkeit im Typ mit dem von Mayer¹⁸⁾ für die unsubstituierte Verbindung angegebenen Spektrum auf. Die bathochrome Verschiebung der Langwelligsten Bande bei XXXII um 50 μ dürfte wohl auf die Substitution durch die Phenylgruppen zurückzuführen

sein. Die Existenz einer S-Jodmethylverbindung XXXIII weist auf eine Thiongruppe hin. Aus XXXIII wurde mit Anilin bzw. Phenylhydrazin ein Anilid XXXIV bzw. Phenylhydrazon XXXV dargestellt^{+) :}



Der Ersatz des Thionschwefels durch Sauerstoff gelang durch Hydrolyse der Methylmercapto-thiapyrylium-jodide XXXIII⁺⁺⁾ mit wasserhaltigem Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat. Die ν -C=O-Bande der gelben Thia-2-pyrone XXXVI liegt erwartungsgemäß bei sehr niedrigen Wellenlängen, nämlich bei etwa 1640 cm^{-1} , entsprechend dem beträchtlichen Einfachbindungscharakter der C=O-Doppelbindung.



R	Ausbeute	Schmp.
C_6H_5	63 %	97-98°
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	68 %	91-92°

⁺⁾ Mayer konnte aus dem nichtsubstituierten Thia- -thionpyron keine derartigen Derivate erhalten.

⁺⁺⁾ statt C_6H_5 kann auch $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ in 4-Stellung stehen.

Zusammenfassung:

Die Struktur der Kondensationsprodukte aus Phenylacetylenen und Thioessigsäure/Natriumacetat, $\text{RC}_6\text{H}_4\text{-(C}_6\text{H}_5\text{S}_3)$, welche mit entsprechenden Phenyl-6a-thiathiophthenen XXV isomer sind, wurde auf chemischem Wege als 3-Aryl-5-thioacetylmethylen-1.2-dithiacyclopenten-(3) ermittelt, und der Strukturbeweis durch Vergleich der IR-, UV- und PMR-Spektren mit denen entsprechender Trithione (I), Thiathiophthene und der zugehörigen Oxodisulfide (II bzw. XIX) gestützt. Typische elektrophile Substitutionsreaktionen illustrieren den quasiaromatischen Charakter des Ringsystems der XI.

In der Umsetzung von Acetylaceton mit Thioessigsäure/Natriumacetat wurde eine neue Bildungsweise für das 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen (XXII) gefunden. Die Kondensation von Arylphenylacetylenen mit zur C=O-Gruppe benachbarten CH_2 - oder CH_3 -Gruppen mit Thioessigsäure/Natriumacetat führte zu 3-substituierten 2-Methyl-5-Phenyl-6a-thiathiophthenen (XXV). Wurden Aryl-phenylacetylene bei Raumtemperatur mit Thioessigsäure/Natriumacetat behandelt, so entstanden 1,3-Monothiodiketone (XXVI), aus welchen bei der Behandlung mit Salzsäure 3,5-disubstituierte Dithioliumsalze (XXXI) gewonnen wurden. In Verbindung mit diesen Versuchen wurde ein neues Verfahren zur Darstellung von 3,5-disubstituierten Dithioliumsalzen (XXXI) aus 1,3-Diketonen und P_4S_{10} entdeckt. Wurden Arylphenylacetylene mit Thioessigsäure/Natriumacetat bei erhöhter Temperatur umgesetzt, so wurden Thia-thion-2-pyrone (XXXII) erhalten, die sich in α -Thiapyrone (XXXVI) überführen liessen.

Experimenteller Teil

I. Strukturaufklärung des trans-1.2-Dithiacylopenten(4)-(5)methylen-methyl-thioketon.

1. Entschwefelung von XIb mit Raneynickel.

20 g TÄV wurden in etwa 2 l Benzol gelöst und mit 200 g frisch hergestelltem Raneynickel, das durch Waschen mit Alkohol und Benzol weitgehend vom Wasser befreit worden war⁺), 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurden nochmals 50 g Raneynickel zugegeben und weitere 5 Stunden gekocht. Die Lösung war nun ganz hell geworden, sie wurde vom Raneynickel abfiltriert, und das Lösungsmittel abgezogen. Bei der HV-Destillation ließ sich das zurückbleibende Öl in drei Fraktionen aufteilen.

Kp.	1.	32-43° / 0,02 mm Hg
	2.	43-46° / "
	3.	46-55° / "

Die Ausbeute der Hauptfraktion betrug 0,8 g.

Analyse:

3,039 mg Subst.,	9,88 mg CO ₂ ,	2,97 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ (162,1)	Ber. C 88,90	H 11,10
	Gef. C 88,72	H 10,94

Aufgrund eines Vergleichs der IR-Spektren des Entschwefelungsprodukts mit n-Hexylbenzol und 1-Phenyl-3-methylpentan konnte keine Entscheidung getroffen werden, welches Isomere vorlag.

Die Gaschromatographie an Flexol mit Wasserstoff als Trägergas zeigte für die Hauptfraktion 7 Bestandteile an, wobei das Maximum Nr. 5 etwa soviel enthielt wie die übrigen sechs zusammen. Daraufhin wurden Mischungen des Entschwefelungsprodukts mit den Vergleichskohlenwasserstoffen chromatographiert, wobei das Gemisch mit n-Hexylbenzol eine Verstärkung des Maximums Nr. 5 bewirkte, während mit 1-Phenyl-3-methylpentan ein neues Maximum auftrat. (Arbeitstemperatur 180°)

⁺) Ein weiteres Trocknen des Raneynickels durch Abschleppen des Wassers mit Benzol hatte sich als nachteilig erwiesen.

2. Darstellung von 1-Phenyl-3-methylpentan.²⁰⁾

110 g (0,81 Mol) β -Methylvaleriansäurechlorid wurden bei Raumtemperatur in eine Mischung von 270 g AlCl_3 und 400 cm^3 Benzol innerhalb einer Stunde eingetropft und noch weiter eine Stunde gerührt, dann auf Eis und 200 ml konz. Salzsäure gegossen, die organische Schicht abgehoben und mit Sodalösung und Wasser gewaschen und destilliert.

Kp. 124-125°/11mm Ausbeute 115 g (77%)

35 g (0,2 Mol) des β -Methylbutyl-phenylketons wurden mit 60 g Zinkamalgame und 120 cm^3 Salzsäure (1:2) 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die organische Schicht wurde abgetrennt und nach Trocknen mit CaCl_2 destilliert.

Kp. 93-94°/12mm.

3. trans-2-Methyl-5-phenyl-epidithio-1,2-pentadienon(5) (XVIII)

5g (0,02 Mol) XI wurden in 50 cm^3 Eisessig gelöst, 4 cm^3 Anilin hinzugefügt und 30 Min. auf 100° erhitzt, wobei sich H_2S entwickelte. Anschließend wurde auf Eis gegossen und der ausgefallene Niederschlag zweimal aus Äthanol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. IR-Spektrum (KBr): $\nu\text{-C=O}$

Schmp. 167-168° Ausbeute 2,5 g (53,5%) 1630 cm^{-1}

Analyse:

3,599 mg Subst. 1,380 mg H_2O , 8,019 mg CO_2

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$ (234,3) Ber. C 60,51 H 4,30

Gef. C 60,80 H 4,29

4. Entschwefelung von XVIII mit Raneynickel.

5 g (21 mMol) XVIII wurden in 300 cm^3 reinstem Benzol gelöst und zweimal mit je 40 g frisch hergestelltem Raneynickel 12 Stunden unter Rückfluß gekocht, die klare Lösung vom Raneynickel abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Öl aus einem Mikrokolben im Hochvakuum destilliert. Von dem erhaltenen Keton wurde

ein Semicarbazon hergestellt.

Schmp. 139-140°

Analyse:

2,169 mg Subst. 0,369 cm³ N₂ bei 24° / 713 mm Hg.

C₁₃H₁₆N₃O (230,2) Ber. N 18,08

Gef. N 18,34

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des δ -Phenylbutylmethylketons zeigte keine Depression: Schmp. 139-140°. Die IR-Spektren sind identisch.

Mischschmelzpunkt mit Semicarbazon des Caprophenons ergab eine Depression: Schmp. 105-115°. IR-Spektrum nicht mit dem obigen identisch. (Banden bei 720, 740, 1380 cm⁻¹)

5. Jodmethylat von XI

4,4 g (17,5 mMol) XI wurden in 25 cm³ Benzol mit 3 g (21 mMol) Methyljodid 20 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht. Schon in der Hitze schied sich das Jodmethylat in braunen Nadeln. (5,6 g = 81%) ab.

2 g (5,1 mMol) davon wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst, dazu 10 cm³ Wasser und 10 cm³ verd. Salzsäure gegeben. Nach vierstündigem Kochen (schwacher Mercaptangeruch) schied sich eine violettschimmernde, kristalline Substanz aus, die aus Äthanol und Amylacetat umkristallisiert wurde (1,0 g, 82%). Nach Mischprobe und IR-Spektrenvergleich war XI entstanden.

1 g (2,55 mMol) Jodmethylat wurde in 40 cm³ Äthanol-Wasser unter Zusatz von 1 g Natriumacetat 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei wieder ein schwacher Geruch nach Mercaptan wahrgenommen wurde. Beim Erkalten schied sich eine kristallisierte Substanz ab, die aus Amylacetat umkristallisiert wurde und sich nach Mischprobe und IR-Spektrenvergleich als XI erwies.

6. Versuch, XI mit Wasserstoffperoxyd zu oxydieren.

1 g (4 mMol) XI wurde in 50 cm³ Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren 10 cm³ 30%iges Wasserstoffperoxyd zugegeben, wobei gelinde Erwärmung eintrat. Nach etwa 3-stündigem Rühren war die Lösung homogen und wurde vier Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Beim Einengen im Vakuum fiel ein brauner Niederschlag aus, der aus Äthanol umkristallisiert wurde. (0,2 g, 21%). Nach Mischprobe und IR-Spektrum liegt XVIII vor.

7. Umsetzung von XI mit Hydrazin zu XIV.

5 g (21 mMol) XI wurden in 20 cm³ Dioxan + 30 cm³ Äthanol in der Hitze gelöst und anschließend 5 cm³ wasserfreies Hydrazin zugegeben. Es wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei sich H₂S entwickelte und die Lösung hellgelb wurde. Sie wurde anschließend im Vakuum auf etwa die Hälfte eingeeengt und etwas Wasser zugegeben. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Nadeln aus, die aus Dioxan/Wasser umkristallisiert wurden. IR-Spektrum (KBr): ν -C=N 1590 cm⁻¹.

Schmp. 128-129° Ausbeute 3,5 g (70,5%)

Analyse:

3,595 mg Subst. 1,630 mg H₂O, 7,644 mg CO₂

3,183 mg Subst. 0,331 ml N₂, 27°/724 mm

C₁₂H₁₂S₂N₂ (248,2) Ber. C 58,06 H 4,84 N 11,30

Gef. C 58,02 H 5,07 N 11,27

9,548 mg Subst. 17,900 mg Ba SO₄ Ber. S 25,84

Gef. S 25,75

8. Spaltung und Umlagerung des Hydrazons XIV.

0,8 g (3,2 mMol) XIV wurden in 30 cm³ Salzsäure (1 Teil konz. HCl + 2 Teile Wasser) 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei deutlich Geruch nach Schwefelwasserstoff auftrat. Noch heiß wurde die Lösung von harzigen Rückständen abfiltriert und mit Soda neutralisiert. Der hierbei ausge-

fallene Niederschlag wurde aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. (0,2 g 43%)

Schmp. 149-150°

Analyse:

2,666 mg Substanz 1,160 mg H₂O, 6,556 mg CO₂

13,76 mg Subst. 3,48 ml Bleinitratlsg.

3,361 mg Subst. 0,407 ml N₂, 24°/718 mm

C₁₂H₁₀SN₂ (214,2) Ber. C 67,27 H 4,87 S 14,97 N 13,08

Gef. C 67,11 H 4,67 S 15,07 N 13,15

9. Umsetzung von 2-Methyl-5-phenyl-6a-thiathiophthen mit Hydrazin.

0,5 g (2 mMol) des Thiathiophthens Xb wurden in 50 cm³ Dioxan + 100 ml Äthanol gelöst, mit 10 cm³ wasserfreiem Hydrazin versetzt und 5 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Farbe nach gelb umgeschlagen war. Die Umsetzung war von H₂S-Entwicklung begleitet. Die Lösung wurde dann im Vakuum auf etwa 30 cm³ eingeengt und etwas Wasser zugegeben. Die dabei ausgeschiedenen gelben Kristalle ließen sich aus Äthanol umkristallisieren. IR-Spektrum (KBr): ν-C=N 1530 cm⁻¹. Schmp. 142° Ausbeute 0,4 g (80,5%)

Analyse:

3,678 mg Subst. 1,690 mg H₂O, 7,863 mg CO₂

2,926 mg Subst. 0,274 ml N₂, 26°/711 mm

9,770 mg Subst. 18,480 mg BaSO₄

C₁₂H₁₂S₂N₂ (248,2)

Ber. C 58,06 H 4,84 N 11,30 S 25,84

Gef. C 58,34 H 5,14 N 11,23 S 25,98

10. Umsetzung von XI mit Hydroxylamin.

0,5 g (2 mMol) wurden in 40 cm³ Dioxan + 40 cm³ Äthanol gelöst und mit 0,5 g Hydroxylaminacetat und 0,2 g Natriumacetat 30 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelb wurde. Hierauf wurde im

Vakuum auf etwa 30 cm^3 eingeeengt, etwas Wasser zugegeben und zur Kristallisation stehengelassen. Umkristallisiert aus Dioxan/Äthanol: gelbe Kristalle. (0,2 g = 60%)

Schmp. 161°

Analyse:

3,470 mg Subst. 1,350 mg H_2O , 7,339 mg CO_2

3,254 mg Subst. 0,163 ml N_2 , $25^{\circ}/722\text{ mm}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{S}_2\text{NO}$ (249,3) Ber. C 57,80 H 4,41 N 5,62

Gef. C 57,72 H 4,35 N 5,45

11. Bromierung des trans-2-Methyl-5-phenyl-epidithio 1,3-pentadienon(-5) zu XX.

1 g (4,3 mMol) XVIII in 50 cm^3 Methylenchlorid wurden mit 0,7 g (8,6 mMol) Brom in 20 cm^3 Methylenchlorid unter Rühren versetzt und noch eine Stunde nachgerührt. Das gelbe Bromierungsprodukt fiel nach etwa 20 Min. aus. Längere Umsetzungszeit ist nicht zu empfehlen. Es wurde abfiltriert und aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 0,9 g (71,5%).

Schmp. $129-130^{\circ}$

Analyse:

2,712 mg Subst. 0,690 mg H_2O , 4,607 mg CO_2

12,08 mg Subst. 4,13 ml Bleinitratlsg.

15,62 mg Subst. 2,65 ml n/50 Silbernitratlsg.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{S}_2\text{OBr}$ (313,2)

Ber. C 46,10 H 2,87 S 20,48 Br 25,55

Gef. C 46,36 H 2,85 S 20,48 Br 27,11

12. Katalytische Hydrierung von XX.

0,5 g (1,6 mMol) des obigen Bromids XX in 10 cm^3 Äthanol wurden mit Platinoxid als Katalysator in einer Schüttelbirne hydriert. Nach acht Stunden wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung einedunstet: ockerfarbene

Kristalle, die sich nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit XVIII als identisch erwiesen.

11. Oxydation von XX mit Chromsäure in Eisessig.

0,2 g (0,64 mMol) XX wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst, einige Tropfen einer konz. Chromsäurelösung in Wasser zugegeben und 1 Stunde auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser fiel ein festes Produkt aus, das sich nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum als Benzoesäure erwies.

12. Nitrierung von XVIII mit Salpetersäure zu XXI.

0,5 g (2,1 mMol) XVIII wurden in 20 cm³ verd. HNO₃ + 20 cm³ konz. HNO₃ aufgeschlämmt und auf dem Dampfbad erhitzt. Nach kurzer Zeit war alles gelöst. Die Lösung färbte sich unter Bildung nitroser Gase dunkel, nach dem Erkalten schieden sich rotbraune Kristalle aus, die zweimal aus Dioxan/Wasser umkristallisiert wurden (0,2 g = 34 %).

Schmp. 225-226°.

2,830 mg Subst. 0,595 mg H₂O 4,577 mg CO₂

3,591 mg Subst. 0,274 ml N₂ , 28°/729 mm

C₁₂H₉S₂N₂O₃ (324,2) Ber. C 44,40 H 2,46 N 8,63

Gef. C 44,13 H 2,35 N 8,36

13. Schwefelung von XVIII mit P₄S₁₀ zu XI.

0,5 g (2,1 mMol) XVIII wurden in 25 cm³ Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, einige Spatelspitzen P₄S₁₀ zugegeben und zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und 12 Stdg. Stehen schied sich ein bräunliches Pulver aus. Überschüssiges P₄S₁₀ wurde durch kurzes Aufkochen mit verd. HCl zerstört, der Rückstand abgenutscht und aus Dioxan umkristallisiert. Nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum wurde Identität mit XI festgestellt. Schmp. 182°. Ausbeute 0,4 g (75%).

II. Kondensationsreaktionen der Thioessigsäure.

1. 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen aus Acetylaceton und Thioessigsäure(XXII).

3 g (0,03 Mol) Acetylaceton wurden mit 30cm³ Thioessigsäure + 0,5 g Natriumacetat 4 Std. auf dem Dampfbad erhitzt, nach dem Abkühlen mit Äther verdünnt, mit Sodalösung dreimal und mit Wasser zweimal ausgeschüttelt. Nach einigen Tagen hatten sich, neben Schwefel, 0,5 g (9%) dunkelrote Rhomben abgeschieden, die sich nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen als identisch erwiesen.

2. Umsetzungen von Acyl-phenylacetylenen mit Thioessigsäure.

a) 2-Methyl-5-phenyl-6a-thiathiophthen aus Acetyl-phenylacetylen und Thioessigsäure(XXV, R=H).

5 g (35 mMol) Acetyl-phenylacetylen wurden mit 20cm³ Thioessigsäure und 0,5 g Natriumacetat vermischt und 5 Min. auf 80° erhitzt, wobei Verfärbung nach rot festzustellen war. Nach viertägigem Stehen hatten sich neben Natriumacetat dunkelrote Nadeln abgeschieden. Diese wurden abgenutscht, mit Äther und Wasser gewaschen und aus Butylacetat umkristallisiert. Ausbeute 3,1 g (35,5 %).

Durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum wurde Identität mit 2-Methyl-5-phenyl-6a-thiathiophthen nachgewiesen.

b) 2,3-Dimethyl-5-phenyl-6a-thiathiophthen aus Propionyl-phenylacetylen und Thioessigsäure.(XXV, R=CH₃).

1,7 g (10,7 mMol) Propionyl-phenylacetylen wurden mit 10 cm³ Thioessigsäure und 0,5 g Natriumacetat 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 12-stdg. Stehen hatten sich neben Natriumacetat dunkelrote Nadeln abgeschieden. Diese wurden abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und aus Butylacetat umkristallisiert. Die Kondensation tritt auch ein, wenn man obige Mischung einige Tage bei Zimmertemperatur stehenlässt. Schmp. 150-151°, Ausbeute 1,1 g (39%).

3,470 mg Subst. 1,510 mg H₂O, 7,612 mg CO₂

8,069 mg Subst. 21,430 mg BaSO₄

C₁₃H₁₂S₃ (264,4). Ber. C 59,08 H 4,55 S 36,39

Gef. C 59,43 H 4,74 S 36,48

c) 2-Methyl-3,5-diphenyl-6a-thiathiophthen aus
Phenyläthynyl-benzylketon und Thioessigsäure(XXV, R=C₆H₅).

2,4 g (11 mMol) Phenyläthynyl-benzylketon wurden mit 10 cm³ Thioessigsäure und 0,5 g Natriumacetat 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich rote Kristalle ab, die auf der Nutsche mit Äther und Wasser gewaschen und dann aus Butylacetat umkristallisiert wurden. Schmp. 147-148°. Ausbeute 2,4 g (81 %).

2,916 mg Subst. 1,140 mg H₂O, 7,064 mg CO₂

9,530 mg Subst. 20,420 mg BaSO₄

C₁₈H₁₄S₃ (326,4) Ber. C 66,27 H 4,30 S 29,47

Gef. C 66,11 H 4,37 S 29,43

3. Umsetzungen von Aroyl-phenylacetylenen mit Thioessigsäure.

a) ω-Thiobenzoyl-acetophenon (XXVI) aus Benzoyl-
phenylacetylen und Thioessigsäure.

6,2 g (30 mMol) Benzoyl-phenylacetylen wurden in 30 cm³ Thioessigsäure gelöst und 0,5 g Natriumacetat hinzugefügt, wobei sich das Reaktionsgemisch unter leichter Selbsterwärmung rot färbte. Nach 24-stdg. Stehen wurde in Äther aufgenommen und einige Male mit NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und hinterließ nach dem Verdunsten 2,9 g (40 %) dunkelrote, säulenförmige Kristalle, die sich gut aus Äthanol umkristallisieren ließen. Schmp. 84-85°. IR-Spektrum (KBr):

3,441 mg Subst. 1,500 mg H₂O, 9,470 mg CO₂ ν-C=O 1600 cm⁻¹

4,052 mg Subst. 1,66 ml n/50 J₂-Lsg.

$C_{15}H_{12}SO$ (240,3)	Ber. C 74,97	H 5,05	S 13,34
	Gef. C 75,10	H 4,88	S 13,38

b) ω -Thiobenzoyl-(p-methoxyacetophenon)(XXVI, $R=CH_3OC_6H_5$) aus p-Methoxybenzoyl-phenylacetylen und Thioessigsäure.

5 g (21 mMol) Anisoyl-phenylacetylen wurden in 30 cm³ Thioessigsäure unter Zusatz von 0,5 g Natriumacetat gelöst und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach 4 Tagen wurde der ausgeschiedene Kristallbrei abgenutscht, mit Äther und Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Es resultierten 2,4 g (42%) dunkelrote Blättchen. Schmp. 133-134°. IR-Spektrum $\nu_{C=O}$ 1610 cm⁻¹.

4,018 mg Subst. 1,930 mg H₂O, 10,463 mg CO₂
 14,05 mg Subst. 2,86 ml n/10 PbNO₃-Lösung.

$C_{16}H_{14}SO_2$ (270,3)	Ber. C 71,14	H 5,19	S 11,84
	Gef. C 71,06	H 5,37	S 12,08

c) Entschwefelung von ω -Thiobenzoyl-acetophenon mit Raneynickel: 1,3-Diphenylpropan.

2 g (8,3 mMol) XXVI wurden in 100 cm³ Äthanol gelöst und 2 Stunden mit 20 g frisch hergestelltem Raneynickel unter Rückfluß gekocht, wobei völlige Entfärbung erfolgte. Nach Abfiltrieren vom Raneynickel wurde das Lösungsmittel abgezogen, und das zurückbleibende Öl im Hochvak. aus einem Mikrokolben destilliert. Bei 160° Badtemperatur gingen 0,5 g (30%) einer klaren, blumig riechenden Flüssigkeit über.

$C_{15}H_{16}$ (196,1)	Ber. C 91,83	H 8,17	Mol.Gew. 196,1
	Gef. C 91,64	H 8,32	Mol.Gew. 196 (in C ₆ H ₆)

Der Kohlenwasserstoff lieferte mit rauchender Salpetersäure ein Tetranitroderivat vom Schmp. 162° (Lit.²¹) 162°)

d) Umsetzung von ω -Thiobenzoyl-acetophenon mit Phenylhydrazin: 1,2,4-Triphenylpyrazol.

0,5 g (2,1 mMol) XXVI wurden in 20 cm³ Äthanol gelöst und einige Tropfen Phenylhydrazin zugegeben. Nach kurzem Aufkochen wurde die Lösung farblos, und beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus (Schmp. 142°). Nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit 1,2,4-Triphenylpyrazol.

e) Monoanil des ω -Thiobenzoyl-acetophenons (XXVII).

0,5 g (2,1 mMol) XXVI wurden in 30 cm³ Eisessig gelöst und einige Tropfen Anilin zugegeben, anschließend 15 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich H₂S entwickelte. Nach beendeter Reaktion wurde in Wasser gegossen; das dabei abgeschiedene Öl erstarrte über Nacht. Aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wurden 0,4 g (64%) glänzende, gelb-orange Blättchen erhalten. Schmp. 96-97°.

3,234 mg Subst. 1,710 mg H₂O 9,966 mg CO₂

3,625 mg Subst. 0,157 ml N₂, 25°/724 mm

C₂₁H₁₇NO (299,3) Ber. C 84,26 H 5,68 N 4,69

Gef. C 84,10 H 5,92 N 4,72

f) Umsetzung von XXVI mit Diazomethan: α -Methylmercapto- β -benzoylstyrol (XXIX).

0,5 g (2,1 MMOL) XXVI wurden in 20 cm³ Äther gelöst und mit einer Diazomethanlösung (aus 1 g Nitrosomethylharnstoff in 20 cm³ Äther) versetzt. Nach zweistündigem Stehen trat Farbaufhellung ein, nach 12 Stunden war sie rein gelb geworden. Dann wurde der Äther verdampft und die zurückbleibenden, gelben Kristalle aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. IR-Spektrum (KBr): ν -C=O 1630 cm⁻¹.

Schmp. 96-97° Ausbeute 0,45 g (85%).

3,442 mg Subst. 1,669 mg H₂O 9,549 mg CO₂

6,340 mg Subst. 5,800 mg BaSO₄

$C_{16}H_{14}SO$ (254,3) Ber. C 75,58 H 5,52 S 12,61

Gef. C 75,71 H 5,43 S 12,58

Beim Aufkochen des S-Methyläthers mit Anilin in Alkohol wurde Geruch nach Methylmercaptan festgestellt und das unter e) beschriebene Monoanil des Dibenzoylmethans isoliert (Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum).

g) Salzsäurebehandlung von α -Thiobenzoyl-acetophenon.

1 g (4,2 mMol) XXVI wurde in 40 cm³ 2n-Salzsäure aufgeschlämmt und 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich H_2S entwickelte. Nach Abfiltrieren der heißen Lösung von harzigen Produkten kristallisierten beim Erkalten 0,4 g (33%) gelbe, seidenglänzende Nadeln aus, die aus verd. Salzsäure umkristallisiert wurden. Schmp. 190°-191°.

Zur Analyse wurde das Perchlorat hergestellt, da die Chloride stark hygroskopisch sind und keine guten Analysenwerte lieferten (s.u.).

Nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit dem unten synthetisierten Dithioliumsalz.

4. 3,5-disubstituierte 1.2-Dithioliumsalze aus 1,3-Diketonen und Phosphorpentasulfid.

a) 3,5-Diphenyl-1.2-dithioliumperchlorat.¹⁷⁾ (XXXI)

5 g (22 mMol) Dibenzoylmethan wurden mit 5 g P_4S_{10} auf etwa 150° erhitzt, bei dieser Temperatur setzte stürmische Reaktion ein, die ein weiteres Erhitzen überflüssig machte. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelbraune, zähe Masse mit verd. HCl aufgekocht, wobei sich fast alles bis auf geringe harzige Reste auflöste, noch heiß davon abfiltriert und erkalten gelassen: es kristallisierten 3,6 g (56 %) des Dithioliumsalzes in verfilzten, weichen Nadeln aus. Schmp. 190° Das Chlorid wurde zur Analyse aus 20%iger Perchlorsäure umkristallisiert. Schmp. 259-260°
IR-Spektrum (KBr): charakteristische Bande bei 1460 cm⁻¹.

3,467 mg Subst. 1,030 mg H₂O , 6,460 mg CO₂

11,57 mg Subst. 1,75 ml n/50 AgNO₃-Lsg.

C₁₅H₁₁S₂ClO₄ (354,8) Ber. C 50,79 H 3,12 Cl 10,72
Gef. C 50,85 H 3,32 Cl 10,73

b) 3-Methyl-5-phenyl-1.2-dithioliumchlorid.

5 g (31 mMol) Benzoylacetone wurden mit 5 g P₄S₁₀ auf 130° erhitzt und vorsichtig bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelbraune, zähe Masse mit verd. Salzsäure aufgekocht, und die heiße Lösung durch Filtrieren von harzigen Rückständen abgetrennt. Es wurden 4,3 g (61 %) des Dithioliumsalzes erhalten, das in feinen, weichen, schwachgelben Nadeln kristallisierte. Schmp. 143-144°.

Perchlorat Schmp. 115-116° (Lit.¹⁷⁾ 114-115°).

5. Thia-α-thionpyrone aus Aroyl-phenylacetylenen und Thioessigsäure

a) Umsetzung von Benzoyl-phenylacetylen mit Thioessigsäure:

4.6-Diphenyl-thia-thion-2-pyron. (XXXII, R=C₆H₅).

30 g (145 mMol) Benzoyl-phenylacetylen wurden mit 100 cm³ Thioessigsäure unter Zugabe von 1 g Natriumacetat 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schied sich ein Kristallbrei aus feinen, dunkelroten Nadeln aus. Nach Waschen mit Äther und Wasser wurde das Produkt (vorteilhaft aus Amylacetat) umkristallisiert.

Schmp. 122-123° Ausbeute 11,3 g (30,5%)

4,088 mg Subst. 1,520 mg H₂O 10,930 mg CO₂

3,600 mg Subst. 2,54 ml n/50 J₂-Lsg.

C₁₇H₁₂S₂ (280,4) Ber. C 72,82 H 4,29 S 22,82
Gef. C 72,96 H 4,16 S 22,62

b) 4-p-Methoxyphenyl-6-phenyl-thia-thion-2-pyron (XXXII, $R=CH_2OC_6H_4$;

5 g (21 mMol) p-Methoxybenzoyl-phenylacetylen wurden mit 30 cm³ Thioessigsäure und 0,5 g Natriumacetat 3 Std. zum Sieden erhitzt, anschließend mit Äther versetzt und mit NaHCO₃-Lsg. und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Ätherlösung mit CaCl₂ und Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierte das zurückbleibende Öl nach drei Tagen. Der dunkelrote Kristallbrei wurde abfiltriert, auf Ton abgepresst und aus Amylacetat umkristallisiert. Schmp. 120-121° Ausbeute 2,5 g (37 %)

3,980 mg Subst. 1,590 mg H₂O 10,107 mg CO₂

9,854 mg Subst. 14,670 mg BaSO₄

C₁₈H₁₄S₂O (310,3) Ber. C 69,67 H 4,52 S 20,67

Gef. C 69,30 H 4,47 S 20,45

c) 4,6-Diphenyl-thia-thion-2-pyron aus ω-Thiobenzoyl-acetophenon und Thioessigsäure (XXXII, $R=C_6H_5$)

0,5 g (2,1 mMol) XXVI wurden mit 20 cm³ Thioessigsäure und einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat 3 Std. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit Äther versetzt und mit NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung blieb 3 Tage im Eisschrank stehen, ohne daß Kristallisation eintrat. Daraufhin wurde die viskose Masse in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd (Woelm, sauer) chromatographiert. Die mittlere Fraktion wurde beim Verdunsten des Lösungsmittels teilweise kristallin. Nach Abpressen auf Ton, Reinigen mit Äther und Umkristallisieren aus Amylacetat ergaben Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum Identität mit dem unter 5a) hergestellten 4.6-Diphenyl-thia-thion-2-pyron.

d) Entschwefelung von 4.6-Diphenyl-thia-thion-2-pyron.

3 g (10,7 mMol) XXXII wurden in 100 cm³ Äthanol mit 30 g frisch hergestelltem Raneynickel unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung farblos geworden war. Anschließend wurde vom Raneynickel abfiltriert und der Alkohol größtenteils abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels aus einem Mikrokolben im Hochvak. destilliert, wobei 0,3 g (11%) eines blumig riechenden, farblosen Öls resultierten.

3,863 mg Subst.	3,120 mg H ₂ O	12,780 mg CO ₂
C ₁₇ H ₂₀ (224,3)	Ber. C 91,06	H 8,94
	Gef. 90,65	H 9,04

e) 2-Methylmercapto-4.6-diphenyl-thiapyryliumjodid (XXXIII)

110 mg XXXII (0,26 mMol) wurden in 20 cm³ Benzol gelöst, dazu 1 cm³ Methyljodid gegeben und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Schon in der Siedehitze schieden sich rotviolette Nadeln ab.

Schmp. 176-177° Ausbeute 110 mg (73,5 %)
Das Produkt verfärbt sich langsam an der Luft.

3,036 mg Subst.	1,000 mg H ₂ O	5,667 mg CO ₂
C ₁₈ H ₁₅ S ₂ J (422,3)	Ber. C 51,18	H 3,56
	Gef. C 50,94	H 3,69

f) 2-Phenylimino-4.6-diphenyl-tetradehydro-thiapyran. (XXXIV)

110 mg (0,26 mMol) XXXIII wurden in 10 cm³ Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Anilin gekocht, wobei schnell Farbaufhellung und Geruch nach Methylmercaptan zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen und das ausgefallene ockerfarbene Pulver aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 70 mg (87 %) orangefarbene, schwefelhaltige Kristalle vom Schmp. 118-119°.

1,984 mg Subst.	0,910 mg H ₂ O	5,913 mg CO ₂
2,120 mg Subst.	0,088 ml N ₂	23°/731 mm

$C_{23}H_{17}SN$ (339,3) Ber. C 81,42 H 5,02 N 4,15
Gef. C 81,33 H 5,13 N 4,60

g) Phenylhydrazon des 4.6-Diphenyl-thia-thion-2-pyrone (XXXV)

0,5 g (1,8 mMol) von XXXIII wurden mit 30 cm^3 Äthanol in Lösung gebracht, und einige Tropfen Phenylhydrazin zugesetzt. Nach 2-stündigem Rückflußkochen schieden sich beim Abkühlen feine dunkelrote, schwefelhaltige Nadeln ab, die aus Äthanol umkristallisiert wurden.

Schmp. 139–140° Ausbeute 0,5 g (79 %).

2,783 mg Subst. 7,943 mg CO_2 ; 3,000 mg Subst. 1,330 mg H_2O
3,753 mg Subst. 0,258 ml N_2 , 23°/731 mm

$C_{23}H_{18}SN_2$ (354,4) Ber. C 77,99 H 5,08 N 7,91
Gef. C 77,89 H 4,96 N 7,62

h) 4.6-Diphenyl-thiapyron-(2) (XXXVI, R=C₆H₅)

0,2 g (0,48 mMol) XXXIII wurden in 15 cm^3 Eisessig gelöst, 0,2 g Natriumacetat und 2 cm^3 Wasser hinzugefügt. Nach kurzem Aufkochen trat Farbaufhellung und Geruch nach Methylmercaptan auf. Nach Zugabe von mehr Wasser fiel ein gelbes Pulver aus, das aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. IR-Spektrum: (KBr) $\nu-C=O$ 1640 cm^{-1} .

Schmp. 97–98° Ausbeute 0,12 g (63,5 %)

2,660 mg Subst. 1,110 mg H_2O , 7,554 mg CO_2

$C_{17}H_{12}SO$ (264,2) Ber. C 77,33 H 4,55
Gef. C 77,50 H 4,67

i) 2-Methylmercapto-4(p-methoxyphenyl), 6-phenyl-thia-pyryliumjodid.

0,2 g (0,65 mMol) XXXII (R=C₆H₄OCH₃) wurden in 20 cm^3 Benzol gelöst, 1 cm^3 Methyljodid zugegeben und 20 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem

Abkühlen hatten sich 0,25 g (87 %) des Salzes in feinen, dunkelroten Nadeln abgeschieden. Schmp. 151-152°.

3,930 mg Subst. 1,340 mg H₂O 7,142 mg CO₂

C₁₉H₁₇S₂O₂ (452,3) Ber. C 50,47 H 3,77

Gef. C 49,59 H 3,81

k) 4-(p-Methoxyphenyl)-6-phenyl-thiapyron-(2) (XXXII, R=CH₃OC₆H₅)

0,25 g (0,55 mmol) des vorstehend beschriebenen Methojodids wurden in einer Mischung von 10 cm³ Eisessig, 2 cm³ Wasser und 0,5 g Natriumacetat 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei Farbaufhellung und Geruch nach Methylmercaptan auftrat. Nach Zugabe von mehr Wasser schied sich ein gelbes Produkt aus, das aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. 91-92°, Ausbeute 0,11 g (68 %).

2,861 mg Subst. 1,190 mg H₂O 7,710 mg CO₂

5,611 mg Subst. 4,340 mg BaSO₄

C₁₈H₁₄SO₂ (294,3) Ber. C 73,50 H 4,77 S 10,89

Gef. C 73,54 H 4,65 S 10,62

IR-Spektrum (KBr): ν-C=O 1645 cm⁻¹

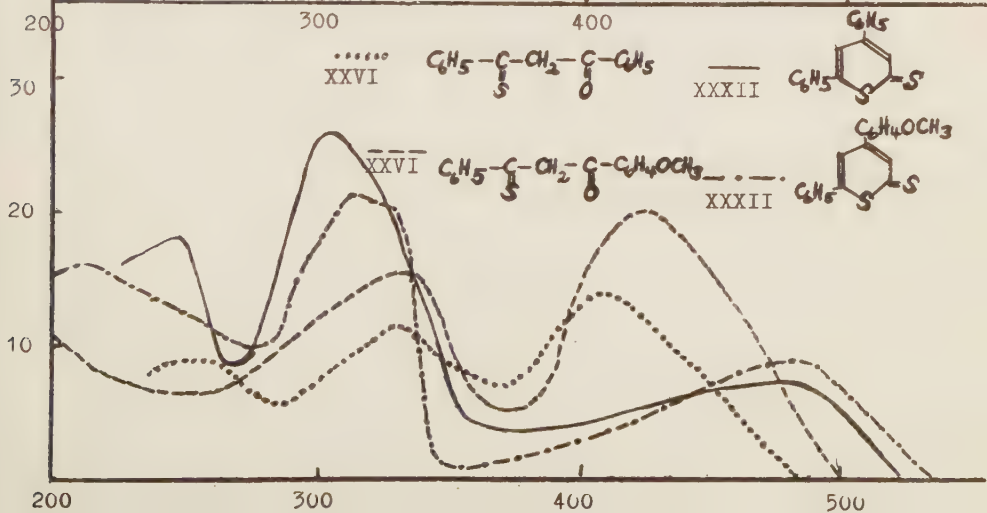
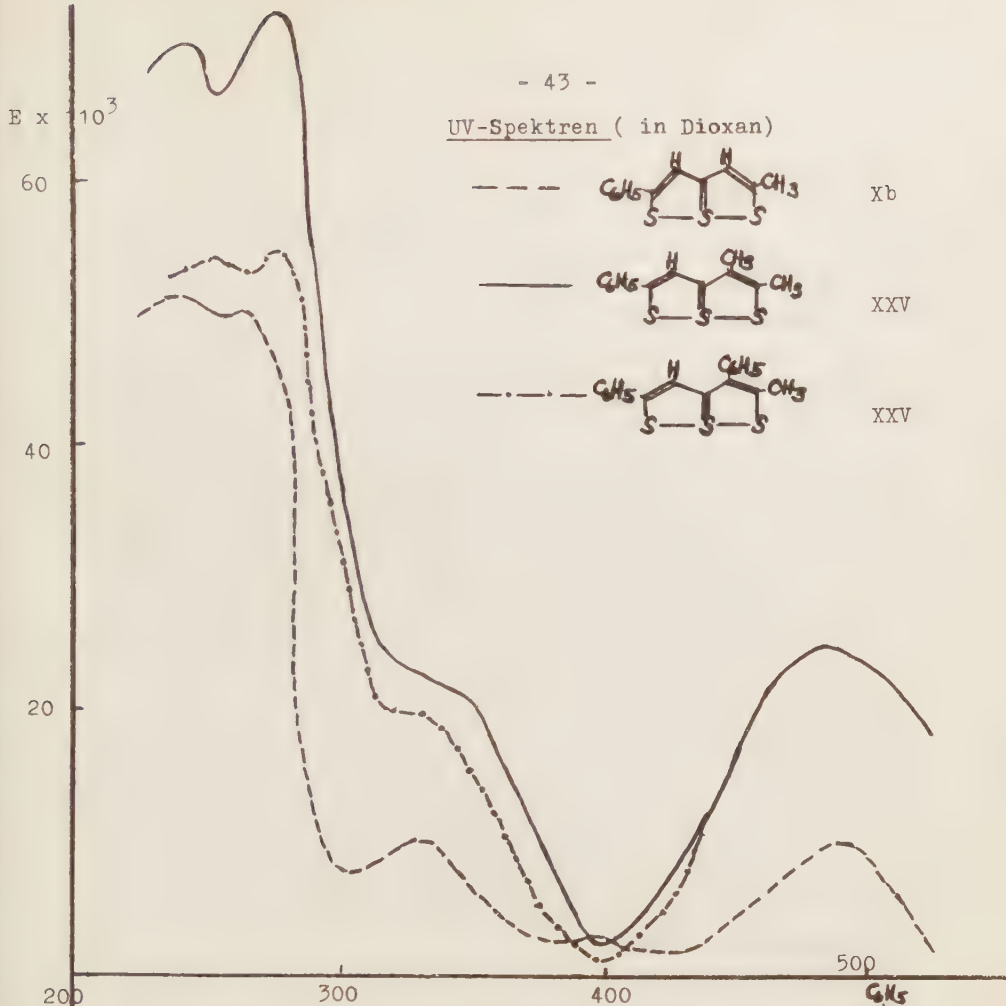
<u>UV-Spektren</u> (in Dioxan)		
	$\lambda_{\max}$	(m μ) und $\epsilon \cdot 10^3$
TäV XI	460	(27)
	256	(19,8)
	242	(20)
TäV-Oxodisulfid XVIII	381	(22)
	238	(19,7)
	209	(20,6)
2-Methyl-5-phenyl-6a-thiathiophthen XXV	490	(10,5)
	330	(10)
	250	(53)
2,3-Dimethyl-5-phenyl-6a-thiathiophthen XXV	489	(25,8)
	327	(21,8)
	274	(73)
2-Methyl-3,5-diphenyl-6a-thiathiophthen XXV	488	(25,8)
	328	(20,4)
	274	(55)
	254	(54,5)
2-Methyl-5-phenyl-epidithio	430	(12)
1,3-pentadienon(5) (cis)XIX	300	(12)
3-Phenyltrithion I	430	(14,8)
	321	(18)
3-Phenyl-1,2-dithia-cyclopentenon II	279	(5,2)
	263	(5,6)
	234	(8,7)

Tab.1

Forts. UV-Spektren (Tab.1)

	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\varepsilon \cdot 10^3$
TäV-Hydrazon XIV	358	(14,8)
	250	(12,6)
	234	(14,0)
Hydrazon des 2-Methyl-5-phenyl-6a-thiathiophthens XVI	435	(11,4)
	283	(13,5)
	236	(25)
Thia-thion-2-pyron	428	(12,3)
	326	(10,2)
	319	(10,0)
	239	(4,7)
4.6-Diphenyl-thia-thion-2-pyron XXXII	474	(6,8)
	307	(26,2)
	243	(17,5)
4-p-Methoxyphenyl-6-phenyl-thia-thion-2-pyron XXXII	480	(8,1)
	333	(20,8)
	316	(21,6)
	263	(15,6)
ω -Thiobenzoyl-acetophenon XXVI	412	(14,7)
	330	(11,7)
	262	(8,8)
ω -Thiobenzoyl-(p-methoxyacetophenon) XXVI	426	(19,8)
	329	(15,2)
	305	(12)

UV-Spektren (in Dioxan)



Literaturverzeichnis

- 1) A.Lüttringhaus, Liebigs Ann.Chem.557,1 (1947)
- 2) Diplomarbeit W.Kley, München 1953
- 3) Diplomarbeit A.Biberger, München 1956
- 4) B.Böttcher u.A.Lüttringhaus, Liebigs Ann.Chem.557,89(1947)
- 5) F.Arndt, P.Nachtwey u.J.Pusch, Ber.Dtsch.Chem.Ges.58,1633 (1925)
- 6) S.Bezzi, M.Mammi u.C.Carbuglio, Nature (London) 247 (1958)
- 7) Bougault, C.R.hebd.Séances Acad.Sci 208,657 (1939)
- 8) H.Behringer u. M.Ruff, Angew.Chem.72,415 (1960)
- 9) N Lozac'h u. G.Guillouzo, Bull.Soc.chim.France 1221 (1957)
- 10) N.Lozac'h u. G.Guillouzo, Bull.Soc.chim.France 700 (1960)
- 11) B.Böttcher u. Bauer, Liebigs Ann.Chem.568,227 (1958)
- 12) Dissertation R.Scheuring, Freiburg i.Br.1955, S.21.
- 13) H.G.Hertz, G.Traverso u. W.Walter, Liebigs Ann.Chem.625,43 (1959)
- 14) Dissertation F.Kleekamm, München 1954, S.19.
- 15) Mitra, J.Indian chem.Soc.10,71,491 (1933)
- 16) Fredga, Arkiv för Kemi 22,197 (1949)
- 17) A.A.Bothner-By u. G.Traverso, Ber.dtsch.chem.Ges.90,453 (1957)
- 18) R.Mayer, Ber.dtsch.chem.Ges.90,2362 (1957)
ebenda 95,1307 (1962)
- 19) R.Klingsberg, J.Amer.Chem.Soc.83,2934 (1961)
ebenda 84,2941 (1962)
- 20) Organic Synth.I,147
- 21) Michaelis u. Flemming, Ber,dtsch.chem.Ges.34,1293(1901)
- 22) Dissertation D.Weber, München 1963.

Lebenslauf

Am 26. Juli 1937 wurde ich als Sohn des Industriekaufmanns Dr. Werner Grimm und seiner Ehefrau Dr. Yda Grimm, geb. Timmers in Berlin geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule war ich von 1947-1949 Schüler des Georg-Herwegh-Gymnasiums in Berlin, von 1949-1952 Schüler des Progymnasiums in Brakel Krs. Höxter und bestand 1956 die Reifeprüfung am König-Wilhelm-Gymnasium in Höxter/Weser.

Das Chemiestudium begann ich an der Universität Bonn, wo ich im Frühjahr 1959 das Vordiplom ablegte. Danach setzte ich mein Studium an der Universität München fort, und bestand im Frühjahr 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Behringer begann ich im Institut für Organische Chemie der Universität München mit der Diplom- und Doktorarbeit. Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden im Frühjahr 1964 abgeschlossen.

